

POLYACETAL RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP7331029**Publication date:** 1995-12-19**Inventor:** U KEN; KOBAYASHI MAKOTO**Applicant:** MITSUBISHI ENG PLAST KK**Classification:****- international:** C08L59/00; C08L59/00; (IPC1-7): C08L59/00;
C08L33/20; C08L59/00**- european:****Application number:** JP19940120012 19940601**Priority number(s):** JP19940120012 19940601**Report a data error here****Abstract of JP7331029**

PURPOSE:To obtain a polyacetal resin composition, especially excellent in retention thermal stability in blending a polyacetal resin with carbon black. **CONSTITUTION:**This polyacetal resin composition is obtained by adding (A) 0.01-20.0 pts.wt. acrylonitrile-based polymer and (B) 0.01-5.0 pts.wt. triazine derivative to 100 pts.wt. polyacetal resin and melt kneading the resultant mixture in blending the polyacetal resin with carbon black. Thereby, the polyacetal resin composition, especially excellent in retention thermal stability can be obtained in molding such as injection molding when a polyacetal product for the purpose of imparting coloring or electric conductivity, improving the weather resistance, etc., is produced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-331029

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/00	L M P			
// (C 0 8 L 59/00				
33: 20)				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-120012	(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 東京都中央区京橋一丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月1日	(72) 発明者	于 建 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱 菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンタ ー内
		(72) 発明者	小林 真 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社プラスチックスセンタ ー内

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリアセタール樹脂にカーボンブラックを配合する際の、特に滞留熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリアセタール樹脂にカーボンブラックを配合する際、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、アクリロニトリル系重合体(A)0.01~20.0重量部、および、トリアジン誘導体(B)0.01~5.0重量部を添加せしめて、熔融混練してなる。

【効果】 着色、電気伝導性の付与、耐候性の改良などを目的とするポリアセタール製品を生産する場合、射出成形などの成形時において、特に滞留熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂に、カーボンブラックと（Ａ）アクリロニトリル系重合体と（Ｂ）トリアジン誘導体とを配合し、溶融混練して均一に分散させてなるポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、アクリロニトリル系重合体（Ａ）0.01～20.0重量部と、トリアジン誘導体（Ｂ）0.01～5.0重量部とを配合してなる請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 アクリロニトリル系重合体（Ａ）が、アクリロニトリルの単独重合体、或いは、アクリロニトリルと共役ジオレフィン、オレフィン、芳香族ビニル化合物、アクリレート誘導体などの群から選ばれた1種類以上との共重合体である請求項1、または、請求項2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 トリアジン誘導体（Ｂ）が、メラミン、ベンゾグアナミン、N-メチロール化メラミン、または、N-メチロール化ベンゾグアナミンなどのアミン置換トリアジン化合物である請求項1、または、請求項2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願発明は、ポリアセタール樹脂にカーボンブラックを配合する際の、特に滞留熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的特性、耐摩擦・摩耗性、耐疲労性、耐薬品性、電気特性などに優れ、電気・電子、建築、自動車などの分野に広く利用されている。また、各種の製品はその用途に応じて、カーボンブラックによる着色、電気伝導性の付与、耐候性の改良を行うことが多い。

【0003】しかし、ポリアセタール樹脂は、そのポリマー分子構造上熱安定性に乏しく、成形加工時に、非常に分解しやすい。特に、着色、電気伝導性の付与や耐候性の改良などの目的でカーボンブラックを添加する場合には、カーボンブラックによる悪影響が、他のポリマーに比較して非常に大きい。例えば、カーボンブラック表面の活性酸素含有基やカーボンブラックのpH値、および、カーボンブラック中に含む不純物などにより、ポリアセタール樹脂の熱分解が促進されて、混練時に著しいホルマリン臭が発生し、発泡したりする。また、当該ポリアセタール樹脂は、カーボンブラックの配合によって熱安定性が極端に低下・劣化し、しばしば、成形加工時に高温のシリンダー内でシルバーストリークが発生する。

【0004】一方、カーボンブラックを添加・配合したポリアセタール樹脂の熱安定性を向上させる方法とし

2

て、例えば、特公昭62-37667号公報に、カーボンブラックをアミン化合物、イソシアネート化合物、ヒドラジン化合物およびアンモニアからなる群より選ばれた1種または2種以上の混合物で処理してから、ポリアセタール樹脂に添加する方法が開示されている。特開昭64-31857号公報には、カーボンブラックを含有するポリアセタール樹脂に、カルシウム、マグネシウム、および、バリウムなどの金属酸化物、または、金属の炭酸塩を添加する方法が開示されている。また、特公平2-11624号公報には、カーボンブラックを含有するポリアセタール樹脂に、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール共重合体とモノ、または、ポリカルボン酸アミド、および、そのエチレンオキシド付加物から選ばれた化合物とを添加する方法が開示されている。カーボンブラックを添加・配合したポリアセタール樹脂の熱安定性、即ち、耐熱性は、ここに提案されている方法によって、それなりに改善・改良されるが、その効果は、なお不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本願発明は、上記した問題点を解決し、ポリアセタール樹脂にカーボンブラックを配合する際の、特に滞留熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、前記した問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、ポリアセタール樹脂に、カーボンブラックを配合する際に、更に、アクリロニトリル系重合体（Ａ）とトリアジン誘導体（Ｂ）とを添加・配合することにより、カーボンブラックに起因する熱安定性の低下・劣化を防止しうるの知見を得て、更に鋭意改良研究を行い本願発明を完成させた。

【0007】即ち、本願発明は、熱安定性、特に、滞留熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物に関する。更に詳しく言えば、本願発明は、ポリアセタール樹脂に、カーボンブラックと（Ａ）アクリロニトリル系重合体と（Ｂ）トリアジン誘導体とを配合し、溶融混練して均一に分散させてなるポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0008】本願発明において、ポリアセタール樹脂とは、ポリアセタールホモポリマー〔ポリオキシメチレン〕、および、または、ポリアセタールコポリマーを意味する。更に具体的に言えば、ホルムアルデヒド、または、その3量体〔トリオキサン〕や4量体〔テトラオキサン〕を原料として製造される実質的にオキシメチレン基 $(\text{CH}_2\text{-O})$ の繰返し単位から構成されるオキシメチレンホモポリマー〔ポリオキシメチレン〕、および、ホルムアルデヒド、または、その3量体〔トリオキサン〕や4量体〔テトラオキサン〕とエチレンオキサイド、エ

10

20

30

40

50

ピクロルヒドリン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 5-トリオキセパン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマール、ジグリコールのホルマール等の炭素数2~8の環状エーテルとから製造されるオキシアルキレン単位構造を0.10~20重量%含有するオキシメチレンコポリマー、或いは、オキシメチレンホモポリマー、オキシメチレンコポリマーを主構造としてオキシメチレン単位構造以外のブロック構造、末端構造を有するオキシメチレンブロックコポリマー、または、オキシメチレングラフトポリマー、若しくは、架橋構造を有する公知のオキシメチレン架橋ポリマーなどのことを意味する。

【0009】本願発明を実施するとき、原料ポリアセタール樹脂は、特に特殊な品質のポリアセタール樹脂を選ぶ必要はなく、通常一般に、成形材料として市販されているポリアセタール樹脂ペレットの中から、所望の品質を考慮して、適宜に選べば良い。

【0010】本願発明において、添加・配合されるアクリロニトリル系重合体(A)とは、アクリロニトリルの単独重合体、あるいは、アクリロニトリルと共役ジオレフィン、オレフィン、芳香族ビニル化合物、アクリレート誘導体などの群から選ばれた一種以上との共重合体であることを意味する。更に具体的に言えば、例えば、アクリロニトリルの単独重合体として、ポリアクリロニトリル(PAN)、アクリロニトリルの共重合体として、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、アクリロニトリル-アクリル共重合体(ANM)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー[E P D M]-スチレン共重合体(AES)、アクリロニトリル-塩素化エチレン-スチレン共重合体(ACS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)などを挙げることができる。

【0011】ここに添加・配合されるアクリロニトリル系重合体のアクリロニトリル単位の含有量には、特に制限はないが、その作用効果の観点から、1モル%以上含有するものを選ぶのが好ましい。また、該アクリロニトリル系重合体の重合度、および、分子構造・形態にも、特に制限はない。通常一般に公知の、直鎖状、グラフト状、部分環状、ブロック状、ランダム状、或いは、部分架橋状の重合体であって、しかも、液状、粉状、塊状、フレーク状、或いは、ペレット状の重合体であれば良い。

【0012】本願発明を実施するとき、アクリロニトリル系重合体(A)の配合量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~20.0重量部より好ましくは0.5~5.0重量部である。アクリロニトリル系重合体の配合量が0.01重量部より少ないと、本発明の目的効果は少ない。また、逆に、20.0重量部を超える量を用いると、ポリアセタール樹脂の機械物性が

低下する恐れがあるので好ましくない。

【0013】また、本願発明を実施するとき、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、アクリロニトリル系重合体の配合量は0.01~20.0重量部の範囲であれば、単独で使用してもよいし、一種以上組み合わせで使用してもよい。

【0014】本願発明において添加・配合されるトリアジン誘導体(B)とは、各種のアミン置換トリアジン化合物であることを意味する。更に具体的に言えば、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、N-メチロール化メラミン、または、N-メチロール化ベンゾグアナミンなどを挙げることができる。

【0015】本願発明を実施するとき、トリアジン誘導体(B)の配合量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~5.0重量部、より好ましくは0.10~3.0重量部である。トリアジン誘導体の配合量は0.01重量部より少ないと本発明の目的効果が十分ではない。トリアジン誘導体の配合量は5.0重量部を超えると塩基性の作用が強過ぎて好ましくない。また、トリアジン誘導体(B)の配合量は0.01~5.0重量部の範囲であれば、単独で使用してもよいし、一種以上組み合わせで使用してもよい。

【0016】前記ポリアセタール樹脂に添加・配合されるカーボンブラックとしては、公知の各種カーボンブラックが使用することができる。

【0017】本願発明を実施するとき、ポリアセタール樹脂にカーボンブラックを添加・配合する目的は、本願発明の範囲を限定するものとして意図されるものではない。例えば、ポリアセタール樹脂にカーボンブラックを添加・配合する場合、その目的は、黒色の付与、導電性の付与、および、耐候性の付与などのいかなるものでも、本発明に含まれる。

【0018】本願発明を実施するとき、本願発明のポリアセタール樹脂組成物には、所望により更に、公知の充填剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、核化剤などの従来公知の添加剤一種以上を添加することができる。

【0019】本願発明を実施するとき、本願発明のポリアセタール樹脂組成物の混合・混練の方法については、特に制限はなく、一般公知の混合・混練装置で容易に製造することができる。

【0020】本願発明のポリアセタール組成物は、一般公知の成形方法、即ち、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、吹込成形法、真空成形法などによって容易に成形することができる。

【0021】

【実施例】以下、本願発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本願発明の実施態様や発明の範囲を限定するものではない。なお、本願発明のポリアセタール組成物の滞留熱安定性は次の方法に従って求めた。温度8

0℃の熱風乾燥機を用いて4時間乾燥させた組成物を、射出成形機〔東芝製、IS-75E〕を用いて、シリンダー設定温度220℃、230℃の条件下で、1ショット成形する毎に5分間延長〔成形サイクル：0分、5分、10分、15分、20分、・・・〕しながら、30分間まで組成物を滞留させ、各時間ごとに試験片（三段プレート形）の表面のシルバー発生の有無を観察し、試験片表面にシルバーストリークが発生していないものを○、少々発生しているものを△とし、多数発生しているものを▲として表示した。

〔0022〕実施例1

ポリアセタール樹脂〔三菱瓦斯化学製、ユビタール、メルトインデックスM110g/10min〕100重量部、テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン0.30重量部、メラミン0.20重量部、および、ステアリン酸カルシウム0.05重量部を秤取り、スーパーミキサー〔川田製作所製〕を用いて均一に混合したのち、常法に従って2軸押出機〔池貝鉄工製、PCM-30、スクリュー径30mm〕を用いて、スクリュー回転数50rpm、シリンダー設定温度220℃の条件下に熔融混練したのち、ペレット化した。得られたペレットをベースペレットとした。温度80℃の熱風乾燥機を用いて4時間乾燥させたベースペレット100重量部に対して、液体パラフィン〔大倉油研製、#350〕0.15重量部を秤取り、タンブラー式混合機〔森田精機工業製、MT-50型〕を用いて2分間混合してから、ベースペレット100重量部に対して、カーボンブラック〔三菱化成製、#950〕2.0重量部、ABS〔JSR製、ABS-12〕0.50重量部、メラミン0.20重量部をそれぞれ秤取り、さらに、タンブラー式混合機で10分間混合したのち、2軸押出機〔同上〕を用いて、スクリュー回転数50rpm、シリンダー設定温度220℃の条件下において再ペレット化し、着色ペレットを得た。引続き、上述した方法で着色ペレットの滞留安定性を測定した〔表1と表2参照〕。

〔0023〕実施例2

実施例1において、カーボンブラック〔三菱化成製、#950〕の代わりに、同重量部のカーボンブラック〔三菱化成製、#900〕使用〔表1参照〕した以外は、全て実施例1と同様に処理して、表2に示す結果を得た。

〔0024〕実施例3、4

実施例1において、ベースペレットに配合するカーボンブラック〔三菱化成製、#950〕の配合量、および、ABS〔JSR製、ABS-12〕の配合量を表1に示したように変更した以外は、全て実施例1と同様に処理して、表2に示す結果を得た。

〔0025〕実施例5、6

実施例1において、ABS〔JSR製、ABS-12〕の代わりに、NBR〔ゼオン製、Nipol DN21 50

4〕を、それぞれ0.50重量部と1.0重量部使用〔表1参照〕した以外は、全て実施例1と同様に処理して、表2と表3に示す結果を得た。

〔0026〕実施例7

実施例1において、ベースペレットに配合するメラミンの代わりに、ベンゾグアナミン〔日本触媒製〕0.20重量部を使用〔表1参照〕した以外は、全て実施例1と同様に処理して、表3に示す結果を得た。

〔0027〕実施例8

10 実施例1において、ベースペレットに配合するメラミンの代わりに、メチロールメラミン〔日本カーバイド製、カレジンS-176〕0.20重量部を使用〔表1参照〕した以外は、全て実施例1と同様に処理して、表3に示す結果を得た。

〔0028〕比較例1

実施例1において、ベースペレットに、ABS、および、メラミンを配合しなかった以外は、全て実施例1と同様に処理して、得られた結果を表3に示した。

〔0029〕比較例2

20 実施例1において、ベースペレットに、ABSを配合しなかった以外は、全て実施例1と同様に処理して、得られた結果を表3に示した。

〔0030〕

〔発明の効果〕本発明、即ち、ポリアセタール樹脂に、カーボンブラックを配合する際に、併せてアクリロニトリル系重合体（A）とトリアジン誘導体（B）とを、特に、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、アクリロニトリル系重合体（A）0.01～20.0重量部とトリアジン誘導体（B）0.01～5.0重量部とを添加・配合し、熔融混練して均一に分散させることによって、射出成形などの成形加工時の熱安定性、特に、滞留熱安定性の改善されたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

〔0031〕

〔表1〕

No	配合組成/配合比率/Parts		
	ベースポリマー	A	B
実施例1	#950 / 2.0	A-1/ 0.50	B-1/ 0.20
実施例2	#900 / 2.0	A-1/ 0.50	B-1/ 0.20
実施例3	#950 / 1.0	A-1/ 0.50	B-1/ 0.20
実施例4	#950 / 5.0	A-1/ 2.0	B-1/ 0.20
実施例5	#950 / 2.0	A-2/ 0.50	B-1/ 0.20
実施例6	#950 / 2.0	A-2/ 1.0	B-1/ 0.20
実施例7	#950 / 2.0	A-1/ 0.50	B-2/ 0.20
実施例8	#950 / 2.0	A-1/ 0.50	B-3/ 0.20
比較例1	#950 / 2.0	—	—
比較例2	#950 / 2.0	—	B-1/ 0.20

注:

- *1) ベースペレット100重量部に対する配合比
 *2) A-1 ABS (JSR製、ABS-12)
 A-2 NBR (住友製、Nipol DN214)
 *3) B-1 マジック
 B-2 ベンツグワシ (日本触媒製)
 B-3 マグマシ (日本触媒製、マグマS-176)

〔0032〕

〔表2〕

No	シグマ-温度 ℃	滞留時間/min						
		0	5	10	15	20	25	30
実施例1	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	△	△	▲
実施例2	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	○	△
実施例3	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	△	▲	▲	▲
実施例5	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	▲	▲
実施例8	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	△	▲

(5)

特開平7-331029

8

〔0033〕

〔表3〕

No	シグマ-温度 ℃	滞留時間/min						
		0	5	10	15	20	25	30
実施例6	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	▲	▲
実施例8	220	○	○	○	○	○	○	○
	230	○	○	○	○	○	△	▲
比較例1	220	○	○	△	△	▲	▲	▲
	230	○	▲	▲	▲	▲	▲	▲
比較例2	220	○	○	○	△	△	▲	▲
	230	○	○	▲	▲	▲	▲	▲

10

20

30

40